

Универсальный программный комплекс процедур равновесного расчета состава и параметров много- компонентных гомогенных и гетерогенных смесей

Купцов В.И., Шихман Ю.М., Шлякотин В.Е.

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г. Москва

e-mail: veshlyakotin@ciam.ru

Разработаны процедуры программного комплекса для расчета состава, термодинамических параметров и теплофизических свойств многокомпонентных гомогенных и гетерогенных смесей продуктов сгорания топлив различного состава и смесевых композиций в приближении равновесной диссоциации газовых сред с учетом конденсированной фазы, ионов и электронного газа. Реализованные в комплексе метод констант равновесия и алгоритм решения системы нелинейных уравнений обеспечивают безусловно устойчивый процесс получения решения. Для расчетов сформирована база данных свойств 1217 атомарных и молекулярных индивидуальных веществ с 43 химическими элементами; база открыта для контроля, редактирования и дополнений.

Ключевые слова: комплекс программ, равновесный состав, продукты сгорания, термодинамические параметры, теплофизические свойства.

The universal procedures code for equilibrium calculation of the composition and parameters of the multi-component homogeneous and heterogeneous mixtures

Kuptsov V.I., Shikhman Yu.M., Shlyakotin V.E.

CIAM, Moscow

Universal procedures have been designed for the software package to determine a composition, thermodynamic parameters and thermophysical properties of multicomponent homogeneous and heterogeneous mixtures of combustion products of various fuels and mixture compositions in approximation of equilibrium dissociation of gas substances considering condensed phase, ions and electron gas. The method of equilibrium constants and the algorithm for solving a system of nonlinear equations, which are implemented in the software package, provide an unconditionally stable process for obtaining a solution. The calculation uses the database of properties of 1217 atomic and molecular individual substances with 43 chemical elements. The database is open for monitoring, editing and additions.

Keywords: software package, equilibrium composition, combustion products, thermodynamic parameters, thermophysical properties.

Введение

Для расчета параметров воздушно-реактивных двигателей (ВРД) и энергоустановок необходимо определить параметры основных рабочих тел: окислителя, горючего и продуктов сгорания (ПРСГ). Ранние оценки эффективности ВРД часто выполнялись в приближении постоянства состава, теплоемкости, показателя адиабаты

и других свойств воздуха и продуктов сгорания. Такой подход позволил получить наглядные аналитические соотношения для расчета параметров и выявить перспективы ВРД. Однако при повышенных температурах цикла эти допущения обуславливали значительные погрешности расчетов. Уточнение методов расчета было выполнено путем учета зависимости теплоемкости рабочих тел от температуры [1]; большинство расчетов ГТД

выполняется по этой методике с пренебрежением диссоциацией при температурах, не превышающих 2500 К [1].

Для ракетных двигателей с большими температурами Ф.А. Цандер и В.П. Глушко еще в 1930-х годах рассчитывали температуру ПРСГ с учетом диссоциации. Подобные расчеты термодинамических параметров ракетных двигателей стали широко проводиться с конца 1940-х годов, большой объем результатов этих исследований опубликован в 1970-х годах [2].

Расчеты высокоскоростных ВРД с учетом диссоциации (как с использованием аппроксимаций результатов равновесных расчетов, так и с непосредственным расчетом термодинамических параметров рабочих тел) стали основой исследований в ЦИАМ и в других организациях. За период 1960 – 1990-х годов в ЦИАМ были разработаны методы и программные комплексы для расчета параметров ПРСГ в равновесном приближении (Варапаева В.Г., Купцов В.И., Албегов Р.В.). Отметим также разработку в МГТУ им. Н.Э. Баумана DOS-программы АСТРА и ее Windows-модификации TERRA [3], а также Windows-программы ИВТАН ТЕРМО. Фундаментом этих работ являлись отечественные базы данных термодинамических параметров индивидуальных веществ: база ИВТАН ТЕРМО [4, 5], сформированная на основе обобщения расчетных и экспериментальных работ, и база АСТРА (TERRA), расширенная данными из базы данных США JANAF [6].

Необходимость совершенствования программ расчета параметров ПРСГ с учетом конденсатов и ионов при исследованиях высокоскоростных и высокотемпературных ВРД обусловлена расширением номенклатуры химических элементов в топливе, например, добавлением металлов Al, Mg и др., образующих заметное количество конденсатов, а также применением новых конструкционных материалов и покрытий, которые могут частично попадать в ПРСГ, что требует учета при анализе рабочего процесса.

Большинство существующих программ равновесных расчетов предназначены для работы в пакетном или *on-line* режимах, и их использование как процедур в программных комплексах высокого уровня затруднительно или невозможно. Кроме того, некоторые из них имеют ограничения по номенклатуре и количеству веществ, в других не реализован расчет сложных смесей, а созданные в ЦИАМ универсальные программы расчета ПРСГ были утрачены из-за изменения вычислительной техники. Отметим, что универсальность нужна для единого методического подхода к расчету параметров ПРСГ в разных узлах двигателя, в которых могут использоваться разные рабочие тела.

Цель данной работы – разработка для современного программного обеспечения обобщенных процедур программного комплекса равновесного расчета (ПКРР)

свойств ПРСГ для любых топлив, номенклатуру химических элементов которых определяет только база данных индивидуальных веществ (ИВ). Назначение ПКРР – расчет в идеально-газовом приближении состава ПРСГ в объемных (массовых) долях, молекулярных весов всей смеси, газовой и конденсированной фаз, термодинамических и теплофизических параметров (энтальпии, энтропии, удельной теплоемкости, вязкости и др.) с возможностью учета ионов и электронов. Две основные задачи ПКРР: расчет при задании составов горючего и окислителя, коэффициента избытка окислителя, давления P и температуры T ; расчет параметров исходного ИВ или смеси нескольких ИВ с учетом химических реакций при нагреве их без окисления (например, термодеструкции углеводородов) для заданных P и T . Другие задачи могут рассматриваться как совокупности вышеперечисленных задач.

База данных индивидуальных веществ

База данных (БД) термодинамических параметров ИВ сформирована с учетом следующих требований:

- основу БД должны составлять отечественные, официально одобренные (или иностранные, но признанные в РФ) источники;
- ИВ, входящие в БД: газы, конденсаты (жидкие и твердые), ионы, электронный газ;
- нижняя граница диапазона температур для ИВ в БД должна быть не выше 298,15 К;
- БД должна быть открыта для контроля, дополнения и коррекции данных;
- БД и программы ее контроля и изменения должны быть разделом ПКРР и иметь подробное описание и инструкцию по работе.

Перечисленным требованиям лучше других удовлетворяют БД ИВТАН ТЕРМО и БД АСТРА (TERRA). Однако обе базы не допускают программного использования в виде файлов для ЭВМ с открытым доступом, поэтому при формировании БД ЦИАМ они приняты лишь в качестве официальных источников. Процесс формирования БД ЦИАМ представлял собой перенос с помощью копирования и распознавания необходимых численных величин из БД ИВТАН ТЕРМО [5] и, для ряда веществ, из БД АСТРА (TERRA) [3].

На данном этапе в состав открытой БД ЦИАМ включены 43 химических элемента: Al, Ar, B, Ba, Be, Br, C, Ca, Cl, Cr, D, F, Fe, Ga, Ge, H, He, I, In, K, Kr, Li, Lx(Li6), Lq(Li7), Mg, Mo, N, Na, Ne, O, P, Pb, Rn, S, Si, Sn, Sr, T, Ti, Tl, W, Xe, Zr, которые вместе с данными об их валентностях и с их молекулярными соединениями составляют основу БД. Всего в базу включено 1217 газообразных и конденсированных веществ, химических элементов и ионов с положительным и

отрицательным зарядами. При необходимости возможно добавление в БД новых элементов и веществ.

Структура данных о веществе в текстовом файле БД следующая. В первой строке последовательно расположены химическая формула вещества, название, признак фазы и количество температурных диапазонов аппроксимации термодинамического потенциала $\Phi(T)$, параметры потенциала Леннарда – Джонса – Штокмайера. Во второй строке – молекулярная масса, изменение при $T = 0$ энтальпии в реакции диссоциации молекулы на атомы $\Delta_f H^\circ(0)$, два значения энтальпии образования вещества $\Delta_f H^\circ(0)$ и $\Delta_f H^\circ(298,15)$, изменение энтальпии $H(298,15) - H(0)$, граничные значения первого температурного диапазона в области $T_{\min} < T < T_{\max}$ и далее коэффициенты аппроксимирующего полинома для потенциала $\Phi(T)$. В последующих строках – значения границ следующих температурных диапазонов и соответствующие коэффициенты полинома $\Phi(T)$.

Эталон БД хранится в исходном текстовом формате, наглядном и удобном для чтения и контроля. Дополнением являются два текстовых файла: первый содержит данные о валентностях химических элементов («valentnost.dat»), второй – имена файла эталонной БД и файла-листинга для фиксации протокола подготовки базы к расчету ПРСГ («fnmfile_baza.dat»).

Подготовку к расчету выполняет программа «baza», которая формирует текстовые файлы, содержащие следующую информацию: БД для процедур расчета ПРСГ («dt_base_rasosk.dat»); валентности и номера строк информации в БД для газовой и конденсированной фаз каждого элемента («atom.dat»); номера строк информации в БД для газовой и конденсированной фаз каждого вещества («molekul.dat»); список химических формул для всех веществ БД («spisok_veschestv.dat»); матрицу коэффициентов (число атомов элементов) в формулах молекулярных веществ («matr_rasosk.dat»).

Метод расчета равновесного состава

Метод расчета равновесного состава гомогенных и гетерогенных смесей ПРСГ при заданных давлении P и температуре T основан на решении уравнений для констант реакций равновесной диссоциации молекулярных компонент на атомарные, зависящих от термодинамического потенциала $\Phi(T)$, с учетом уравнений материального баланса, закона Дальтона и условий появления конденсата. ПРСГ рассматриваются как смесь ИВ в состоянии химического, энергетического и фазового равновесия. К смеси и отдельным газовым компонентам применимо уравнение состояния идеального газа. В этих уравнениях, следуя [2], парциальные и суммарное давления заменяются на количества молей каждого ИВ и суммарное число молей топлива M_T .

В качестве неизвестных принимаются логарифмы числа молей ИВ и величина M_T .

Составы горючего и окислителя топлива задаются числом атомов химических элементов в формуле вещества или весовыми долями химических элементов в компоненте. Набор веществ (газообразных и конденсатов) в ПРСГ определяется либо автоматически при наличии веществ с заданными химическими элементами в БД, либо задается в исходных данных. В итоге задача сводится к определению такого числа молей топлива M_T , чтобы давление смеси ПРСГ было равно заданному.

Задача решается методом итераций по величине M_T , при этом для каждого заданного значения $M_{T,i}$ методом Ньютона находится равновесный состав и давление смеси $P(M_{T,i})$. Выбор неизвестных и вид уравнений обеспечивают сходимость метода Ньютона.

Основная трудность алгоритма расчета гетерогенного равновесного состава заключена в том, что заранее неизвестны конденсаты в составе ПРСГ и вид итоговой системы уравнений определен не полностью.

Эта проблема решается следующим образом. Поиск начинается с определения опорного решения при настолько малых $M_{T,i}$, что в смеси отсутствуют конденсаты. Следующее значение $M_{T,i}$ увеличивается на ΔM_T , состав рассчитывается с начальными условиями из опорного решения и т.д. Для лучшей сходимости процедура выбора шага ΔM_T допускает появление или исчезновение только одного конденсата, а после нахождения интервала $P(M_{T,\text{лев}}) < P < P(M_{T,\text{прав}})$ значение M_T , для которого $P(M_T)$ равно заданному давлению P , определяется методом секущих. Таким образом, разработанный алгоритм обеспечивает решение задачи с безусловной сходимостью.

Термодинамические параметры продуктов сгорания

Термодинамические параметры ПРСГ рассчитываются по соотношениям, аналогичным приведенным в [2], на основе информации о составе смеси (количество, имена, мольные доли атомарных и молекулярных газообразных компонент и весовые доли конденсатов).

Выходными данными процедур расчета ПРСГ являются следующие термодинамические параметры: удельные энтальпия, энтропия и «замороженная» и «равновесная» теплоемкости при постоянном давлении P и объеме V , средний молекулярный вес, молекулярный вес газовой фазы и суммарная весовая доля конденсатов. Отметим, что для моделирования процессов расширения в процедурах ПКРР введена возможность расчета параметров ПРСГ с неизменным («замороженным») составом.

Верификация

Работоспособность процедур проверена путем сравнения составов и параметров ПРСГ, полученных с помощью ПКРР, с результатами работы [2]. В качестве горючего рассмотрен керосин, окислитель – воздух; диапазон давлений 0,05...50 МПа, диапазон температур 500...2350 К, диапазон коэффициентов избытка окислителя 0,6...1,5. Установлено, что отличие по составам и термодинамическим параметрам ПРСГ не превышает 0,05...0,15%.

Аналогичное сравнение составов воздуха, рассчитанных по ПКРР и по программе АСТРА [3], при давлении $P = 0,1$ МПа и температуре $T < 6000$ К, т.е. в условиях развитой диссоциации, показало незначительное расхождение результатов – до $\pm 10^{-6}$ в мольных долях (рис. 1).

Расчет переносных свойств продуктов сгорания

Анализ требований к точности определения переносных свойств (коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности) ПРСГ для расчета параметров трения и теплообмена в ВРД показал, что:

– для турбулентного пограничного слоя погрешность расчета коэффициента и сил трения в широком диапазоне чисел M и Re не превышает 5...6% даже при погрешности определения коэффициента динамической вязкости μ на уровне 30%;

– погрешность определения коэффициента теплопроводности λ оказывает основное влияние на точность расчета параметров теплоотдачи, однако уровень относительной погрешности 10...15% для коэффициента теплоотдачи и величины теплового потока может быть

обеспечен при погрешности определения коэффициентов переноса $\delta_\mu = 25\%$ и $\delta_\lambda = 20\%$.

Для расчета переносных свойств для произвольного состава ПРСГ топливных композиций разработаны варианты инженерной методики на основе соотношений для газовых смесей [2, 3]. Тестирование методики выполнено путем сравнения с расчетными данными [2] для воздуха, базовых топливных композиций для водорода и горючих углеводородной группы (керосин и другие углеводороды) с воздухом, кислородом и фтором и группы азотсодержащих и металлизированных горючих с разными окислителями.

Рассмотрены три подхода к расчету коэффициента вязкости: на основе аппроксимации базовых расчетных результатов для различных топливных композиций; расчет вязкости ИВ по соотношению Чепмена – Энскога с определением параметров потенциала Леннарда – Джонса по критическим параметрам газовых компонент смеси методом соответственных состояний; на основе табулированных значений потенциалов ИВ.

Третий подход обеспечивает наименьшие погрешности – менее 15% в широких диапазонах по температуре $T = 300...6000$ К, давлению $P = 0,001...15$ МПа и коэффициенту избытка окислителя $\alpha = 0,5...5,0$ (рис. 2). Именно этот подход и был реализован в ПКРР с добавлением второго подхода для определения неизвестных параметров потенциала Леннарда – Джонса – Штокмайера для некоторых ИВ.

Метод расчета коэффициента теплопроводности λ для равновесного и «замороженного» состояний смеси при известных коэффициентах μ , термодинамических параметрах компонент и реакционной способности ПРСГ обеспечивает погрешность менее 15% при сравнении с данными по воздуху для $P = 0,1...10$ МПа и $T < 1500$ К и до 30...32% при $P > 0,1$ МПа и $T > 5000$ К.

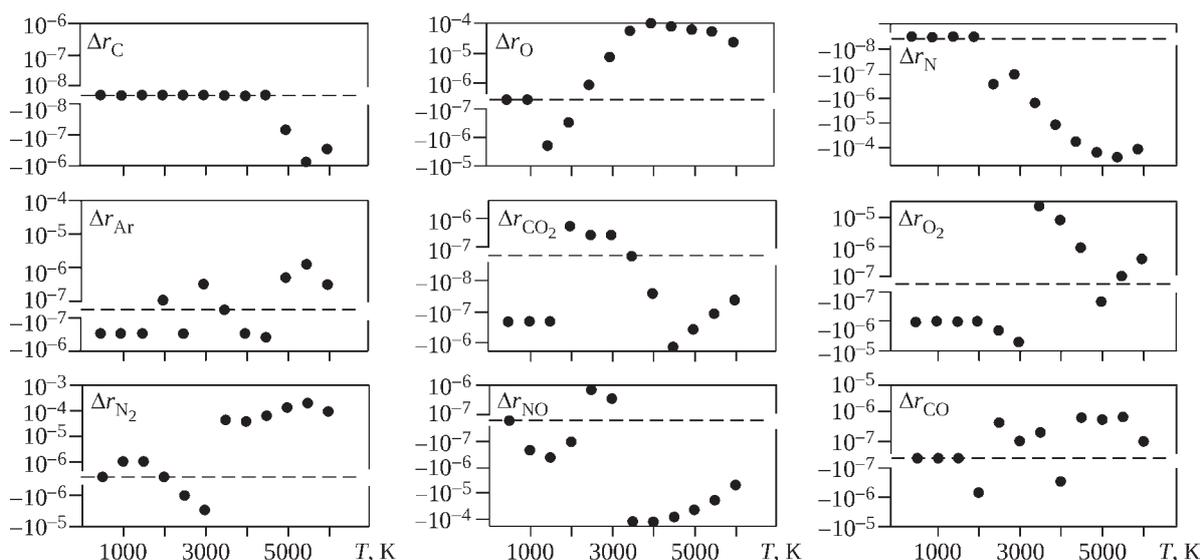


Рис. 1. Отличие результатов расчета мольных долей компонент воздуха (Δr_i) по ПКРР и по программе АСТРА ($P = 0,1$ МПа)

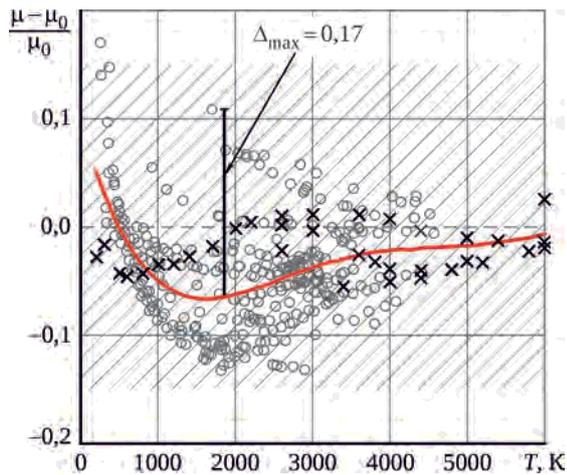


Рис. 2. Погрешность расчета вязкости (заштрихована область допустимых погрешностей $\pm 15\%$):
 × – воздух ($P = 0,001 \dots 10$ МПа); ○ – базовые топливные композиции ($P = 0,001 \dots 15$ МПа); — — — — обобщение погрешностей расчета

Структура программного комплекса

Структура программного комплекса определена наличием двух программ («basa» и «control») для работы с БД и нескольких процедур равновесного расчета параметров ПРСГ. Все программы и процедуры комплекса написаны на языке Фортран (90, 77) для работы в среде Microsoft Visual Studio 2010 под управлением ОС Windows 7 (не ниже).

При создании программ с ПКРР нужно использовать библиотеку «rasosk.lib», содержащую стандарт-

ные процедуры решения систем уравнений, а для расчета состава и параметров ПРСГ – следующие процедуры:

- wwodnmf – чтение файла «fnmfile_rasosk.dat» с именами файла-протокола, файлов БД, файла с данными о топливе и признаках печати;
- vyborka – чтение информации из файлов БД и формирование массивов для процедур расчета состава ПРСГ;
- wwod_P_T_alfa – задание величин P, T, α (формируется пользователем);
- wwod_topliva – ввод информации о топливе (горючее и окислитель) из файла, имя которого указано в файле «fnmfile_rasosk.dat»;
- def_tek_sostav_elm – формирование текущего списка элементов и возможных молекулярных веществ, определение стехиометрического коэффициента;
- formula_topl – формирование условной формулы топлива для заданного α ;
- rasosk – расчет равновесного состава смеси ПРСГ при заданных P, T, α ;
- I_S_cp_topl – расчет удельных термодинамических параметров ПРСГ;
- vishtc – расчет вязкости и теплопроводности ПРСГ;
- print_sostav – печать составов смеси ПРСГ.

Схема организации программы расчета параметров воздушно-реактивного двигателя с использованием процедур равновесного расчета параметров ПРСГ показана на рис. 3.

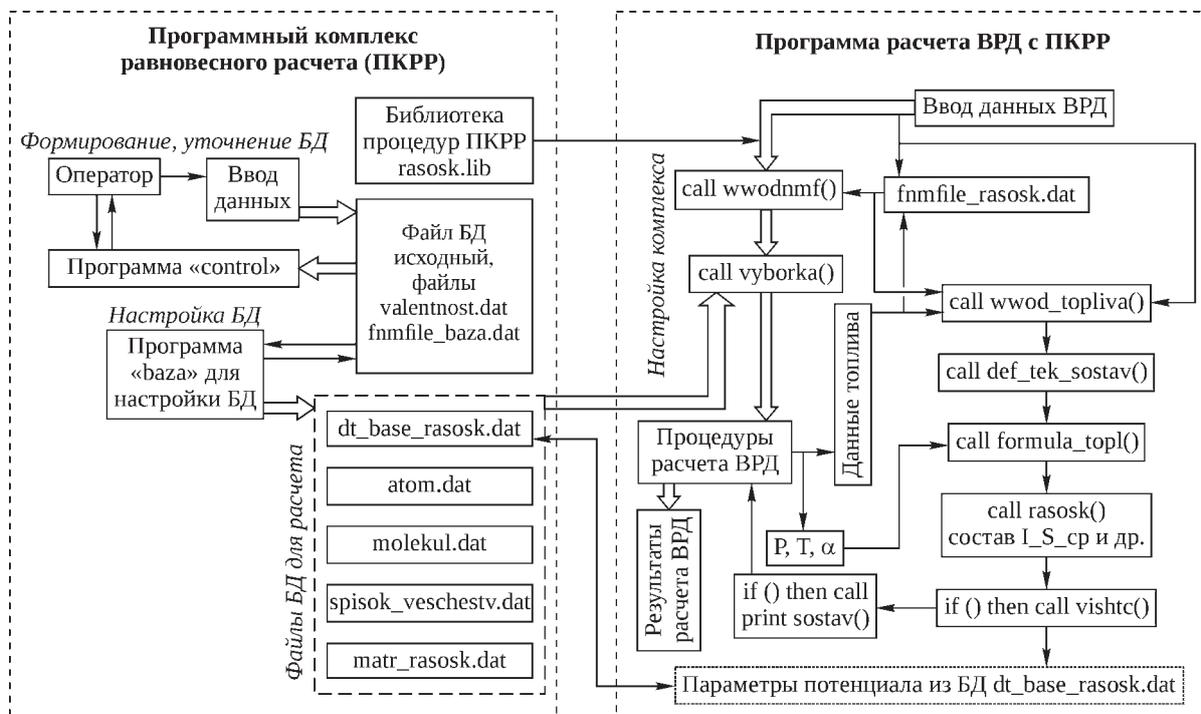


Рис. 3. Схема организации программы расчета ВРД с использованием процедур ПКРР

Заключение

Разработанный программный комплекс реализует расчет составов, термодинамических и теплофизических свойств многокомпонентных гомогенных и гетерогенных смесей продуктов сгорания топлив различного состава и смесевых композиций в приближении равновесной диссоциации газовых сред с учетом конденсированной фазы, ионов и электронного газа.

Процедуры написаны на языке Фортран 90 и предназначены для использования в среде Windows

как в виде отдельной программы расчета параметров продуктов сгорания и смесевых композиций, так и в составе программ расчета высокотемпературных воздушно-реактивных двигателей и двигателей авиационно-космических систем.

Расчеты основаны на использовании сформированной базы данных свойств 1217 индивидуальных веществ, состоящих из 43 химических элементов. Основу базы данных составляют отечественные базы ИВТАН ТЕРМО (РАН) и АСТРА (TERRA) (МГТУ им. Н.Э. Баумана). База открыта для редактирования и дополнений.

Литература

1. Ильичев Я.Т. Термодинамический расчет воздушно-реактивных двигателей // Труды ЦИАМ. № 677. 1975. 126 с.
2. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ АН СССР, 1971–1979.
3. Трусов Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий [Электронный ресурс] // Инженерный вестник: электрон. науч.-техн. журн. 2012. № 10. 77-48211/48318. URL: <http://engsi.ru/doc/483186.html>
4. Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 т. / Редкол.: Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1978–1982.
5. Электронный справочник «Термодинамические свойства индивидуальных веществ»: в 6 томах / Проект НИУ «МЭИ» и ОИВТ РАН. URL: <http://twm.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>
6. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables Third Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol. 14. Suppl. 1.

References

1. Il'ichev Ya.T. Termodinamicheskii raschet vozdušno-reaktivnykh dvigatelei [Thermodynamic Calculation of Air Jet Engines]. Proceeding of CIAM. Moscow: CIAM. No. 677. 1975. 126 p.
2. Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva produktov sgoraniia [Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion Products]. Reference book in 10 vol. by ed. V.P. Glushko. Moscow: VINITI AN SSSR, 1971–1979.
3. Trusov B.G. Komp'yuternoe modelirovanie fazovykh i khimicheskikh ravnovesii [Computer Simulation of Phase and Chemical Equilibriums]. Electronic publishing engineering bulletin. No. 10. 2012. URL: <http://engsi.ru/doc/483186.html>
4. Gurvich L.V. et al. Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic Properties of Individual Substances]. Reference book in 4 volumes by edition V.P. Glushko. Moscow: Nauka, 1978–1982.
5. Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic Properties of Individual Substances]. Electronic reference book in 6 volumes. Project of NIU «MEI» and OIVT RAN. URL: <http://twm.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>
6. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables Third Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol. 14. Suppl. 1.

Материалы получены редакцией 23.05.2018